

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001226590  
PUBLICATION DATE : 21-08-01

APPLICATION DATE : 16-02-00  
APPLICATION NUMBER : 2000037972

APPLICANT : ASAHI KASEI CORP;

INVENTOR : NISHIHARA HAJIME;

INT.CL. : C08L 83/04 C08K 3/00 C08K 5/00 C08K 7/16 C08L 69/00 C08L101/00

TITLE : RUBBERY FIRE RETARDING AGENT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubbery fire retarding agent which can give an excellent fire retarding property, an impact resistance and melt-extruding stability (stability of quality) and a fire retarding polymer composition comprising the fire retarding agent and a polymer.

SOLUTION: The rubbery fire retarding agent is composed of a silicone-based crosslinked rubber (A) having an average diameter of 0.001 to 100  $\mu\text{m}$ . The fire retarding polymer composition comprises the fire retarding agent and a polymer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-226590  
(P2001-226590A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/00		5/00	
7/16		7/16	
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-37972 (P2000-37972)

(22) 出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム状難燃剤

(57) 【要約】

【課題】 卓越した難燃性、衝撃強度、及び溶融押出安定性 (品質安定性) の付与を可能にしたゴム状難燃剤、及びその剤と重合体との難燃重合体組成物の提供。

【解決手段】 平均粒子径が0.001~100μmである珪素系架橋ゴム (A) からなるゴム状難燃剤、及びその剤と重合体との難燃重合体組成物。

【特許請求の範囲】。

【請求項1】 平均粒子径が0.001～100 $\mu$ mである珪素系架橋ゴム(A)からなるゴム状難燃剤。

【請求項2】 平均粒子径が1～10 $\mu$ mである請求項1記載のゴム状難燃剤。

【請求項3】 前記(A)と、該(A)以外の難燃剤(B)とからなる請求項1または請求項2記載のゴム状難燃剤。

【請求項4】 重合体(C)と、請求項1～3のいずれかに記載のゴム状難燃剤とからなる難燃重合体組成物。

【請求項5】 前記(C)が芳香族ポリカーボネートまたは芳香族ポリカーボネートを主体とした樹脂である請求項4記載の難燃樹脂組成物。

【請求項6】 前記(A)の存在下に、前記(B)を含浸させた後に、前記(C)に配合して得られた請求項4または請求項5記載の難燃重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゴム状難燃剤に関するものである。更に詳しくは卓越した難燃性、衝撃強度、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与を可能にしたゴム状難燃剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート等の重合体は、軽量で、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。重合体の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、更に高度な難燃化技術の開発と共に、環境上の問題や機械的性質の低下のない技術開発が強く望まれている。

【0003】一方、珪素系難燃剤として、ジメチルシリコンを含有する難燃性樹脂組成物(特公昭63-10184号公報、特開昭64-4656号公報、米国特許第4497925号明細書、米国特許第4387176号明細書、特開平2-133464号公報)、分岐または架橋メチルフェニルシリコンを含有する難燃性樹脂組成物(特開平10-139964号公報、特開平11-140294号公報、特開平11-217494号公報、特開平11-222559号公報、特許第2719486号公報、特許第2746519号公報)が開示されている。上記公報の珪素系難燃剤は、樹脂との相溶性が十分でないために、難燃性、機械的強度が劣っている。

【0004】また芳香族ポリカーボネート、シリコンゴム、スルホン酸系化合物等からなる難燃性組成物(特開昭60-184551号公報)が開示されてい

る。上記公報の組成物は、特定の平均粒子径のシリコンゴムを使用していないために、重合体の中でも芳香族ポリカーボネートへの分散性に劣り、実用的使用に耐えられない。そして、シリコンを無機物に吸収または吸着させて樹脂に分散させる技術が開示されている。(特開平11-140329号公報、米国特許第5391594号明細書)しかしながら、前記公報の技術において、無機物が樹脂に添加されているために衝撃強度等の機械的物性が著しく低下し、実用的使用が妨げられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、前記のような問題点のない、即ち卓越した難燃性、衝撃強度、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与可能なゴム状難燃剤を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは重合体の難燃化のための難燃剤を鋭意検討した結果、驚くべきことに特定の平均粒子径の珪素系架橋ゴムが、重合体、とりわけポリカーボネートの難燃性を飛躍的に向上させることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、平均粒子径が0.001～100 $\mu$ mである珪素系架橋ゴム(A)からなるゴム状難燃剤、及びその剤と重合体との難燃重合体組成物を提供するものである。

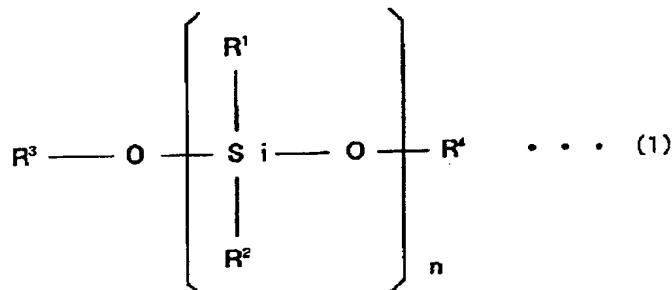
【0007】以下、本発明を詳しく説明する。本発明のゴム状難燃剤は、特定の平均粒子径の珪素系架橋ゴム(A)(以下、(A)と略記する。)であり、必要に応じて、該(A)以外の難燃剤(B)(以下、(B)と略記する。)とからなるゴム状難燃剤に関するものであり、この難燃剤を重合体(C)(以下、(C)と略記する。)に配合することにより卓越した難燃性、衝撃強度、及び溶融押出安定性(品質安定性)を付与することができる。ここで、(A)はケイ素原子を有することが重要である。ケイ素原子の存在により、燃焼時にシリカ被膜を形成し難燃性が向上する。

【0008】そして、(A)は特定粒子径の架橋ゴムでなければならない。一般に珪素系化合物と有機重合体は相溶性がなく、珪素化合物の分散性は低い。特定粒子径の架橋体であることにより、たとえ非相溶性重合体に対しても分散が可能となることを見出した。その上、

(A)の平均粒子径0.001～100 $\mu$ mであるために、必要に応じて添加される(B)の吸着または吸収量が飛躍的に向上し、また(A)が微分散する結果、飛躍的に難燃性が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0009】本発明における(A)珪素系架橋ゴムは、シリコンまたは有機シリケート等で代表されるポリオルガノシロキサン等の珪素元素を含有する架橋ゴムであり、直鎖状のポリオルガノシロキサン、とりわけビニル

基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンを過酸化物等の加硫剤で架橋した架橋ゴムである。(A)の具体例として、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルビニルシロキサン、ポリ(メチルトリフロロプロピル、メチルビニル)シロキサ



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、水素または炭素数1～20の炭化水素であり、同一でも異なってもよく、 $n$ は数平均値を表し、1以上である。)

また本発明の(A)の平均粒子径の制御は、前記加硫剤をボールミルで粉碎し、その粉碎時間の調整により行った。

【0011】本発明における(A)の添加量は、(C)重合体100重量部に対して、0.001～100重量部が好ましく、更に好ましくは1～50重量部、最も好ましくは、3～20重量部、極めて好ましくは、5～15重量部である。本発明において、必要に応じて、難燃助剤として、(A)以外の珪素系、金属塩系、ハロゲン系、リン系、窒素系または無機系、繊維状難燃剤、チャー形成剤から選ばれる一種以上の難燃剤(B)を配合することができる。中でも25℃で液状の難燃助剤が好ましく、(A)により良く吸着、吸収される。このような液状難燃助剤は、JIS-K2410に従い25℃で測

定して10万センチストークス以下の動粘度であることが好ましい。

【0010】

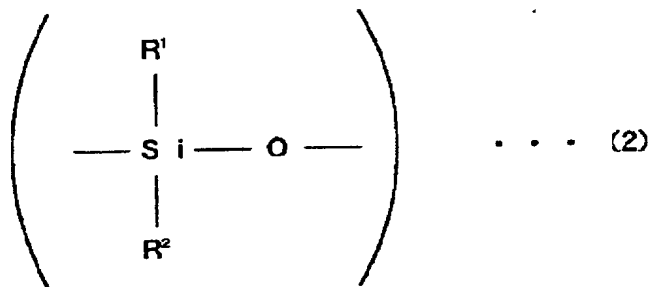
【化1】

定して10万センチストークス以下の動粘度であることが好ましい。

【0012】前記珪素系難燃剤は、(A)以外のシリコン、有機シリケート等のポリオルガノシロキサンまたはシリカ等の珪素系難燃剤であり、単官能の $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるM単位、二官能の $\text{R}_2\text{SiO}$ で表されるD単位、三官能の $\text{RSiO}_{3/2}$ で表されるT単位、四官能の $\text{SiO}_2$ で表されるQ単位、アルコキシまたはアリーロキシを含有した $\text{R}(\text{RO})\text{SiO}_{2.0}$ (X単位)、 $(\text{RO})_2\text{SiO}_{3.0}$ (Y単位)の構造単位を組み合わせ、具体的な構造として、直鎖構造、分岐構造、三次元網状構造である。中でも下記式(2)で示される単位を主体として有する直鎖または環状の珪素系化合物が好ましい。

【0013】

【化2】



【0014】ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^2$  は芳香族基とアルキル基を含有する炭素数1～20の炭化水素または水素であり、芳香族基の量は、数平均で表し、前記珪素系難燃剤中の置換基の中で5モル%以上であることが好ましい。前記芳香族基はフェニル基が好ましく、前記アルキル基はメチル基、エチル基が好ましい。また前記珪素系難燃剤は、JIS-K2410規定の25℃における動粘度が100センチストークス以上であることが好ましく、更に好ましくは300センチストークス以上、最も好ましくは1000センチストークス以上である。動粘度が

100センチストークス未満では揮発性となり、好ましくない場合がある。

【0015】前記(B)としての金属塩系難燃剤は、例えば、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタン sulfon 酸カリウム、ジフェニル sulfon 酸カリウム等の有機 sulfon 酸金属塩、芳香族 sulfon イミド金属塩、あるいはスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等の芳香族基含有重合体の芳香環に、sulfon 酸金属塩、硫酸金属塩、リン酸金属塩、ホウ酸金属塩が結合した、ポリスチ

レンスルホン酸アルカリ金属塩等の金属塩系難燃剤である。このような金属塩系難燃剤は、特に重合体としてポリカーボネートの場合には、燃焼時に脱炭酸反応を促進して難燃性を向上させる。更にポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩では、自らスルホン酸金属塩が燃焼時に架橋点となり炭化被膜形成に大きく寄与する。

【0016】前記(B)としてのハロゲン系難燃剤は、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキシサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキシサイド、ポリジブロムフェニレンオキシサイド、デカブロムジフェニルオキシサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。前記(B)の中のリン系難燃剤としては、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等が挙げられる。

【0017】前記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。ここで、特に有機リン化合物として、芳香族系リン酸エステル単量体、芳香族系リン酸エステル縮合体が好ましい。

【0018】前記(B)において、リン系難燃剤の一つの赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえられる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0019】前記(B)において、リン系難燃剤の一つの無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。前記(B)としての窒素系難燃剤は、トリアジ

ン系、フォスファゼン、ジアゾ系、トリアゾール系、テトラゾール系化合物等が代表的である。前記トリアジン系化合物の具体例としては、メラミン、メラム、メレム、メロン(600°C以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BTレジン等を挙げることができるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0020】窒素系難燃剤としてのフォスファゼン化合物は、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば環状フォスファゼンまたは直鎖状フォスファゼンが挙げられる。フォスファゼンの中でも、芳香族ポリカーボネートとの相溶性の観点から、置換基として芳香族基を含有したフォスファゼンが好ましい。また構造的には直鎖状のフォスファゼンが好ましい。

【0021】具体的には、環状フォスファゼンとして、プロボキシフォスファゼン、フェノキシフォスファゼン、アミノフォスファゼン、フルオロアルキルフォスファゼン等であり、直鎖フォスファゼンとして、ポリジフェニルフォスファゼン等のポリアリールフォスファゼン、ポリジフェノキシフォスファゼン等のポリジアリロキシフォスファゼン、ポリジアミノフォスファゼン、ポリジフルオロアルキルフォスファゼン等である。これらのフォスファゼン化合物はクロロフォスファゼンをアルコール類またはフェノール類で置換することにより製造される。

【0022】窒素系難燃剤としてのテトラゾール系化合物は、5-フェニルテトラゾール、5, 5'-ビステトラゾール2アンモニウム塩、5, 5'-ビステトラゾール2アミノグアニジン塩、5, 5'-ビステトラゾール2アミノグアニジン塩、アゾビステトラゾール2グアニジン塩、アゾビステトラゾール2アミノグアニジン塩等である。

【0023】そして、前記(B)としての無機系難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の金属粉、そしてホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。こ

の中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0024】前記(B)としての繊維状難燃剤は、火種の滴下防止のために用いられる難燃剤であり、添加時もしくは加工時に繊維状となる。その具体例として、アラミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、フッ素系樹脂等が上げられる。前記アラミド繊維は、平均直径が1~500 $\mu$ mで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

【0025】前記繊維状難燃剤としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500 $\mu$ mで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400 $^{\circ}$ Cの空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。前記繊維状難燃剤としてのフッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて前記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0026】前記(B)としてのチャー形成剤としてのノボラック樹脂は、フェノールとアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られるフェノールノボラック樹脂である。本発明における前記(B)の添加量は、(C)重合体100重量部に対して、0.001~100重量部が好ましく、更に好ましくは1~50重量部、最も好ましくは、3~20重量部、極めて好ましくは、5~15重量部である。本発明において(C)として使用される重合体は、ゴム状重合体、熱可塑性樹脂、または熱硬化性樹脂等であるが、特にその中でも熱可塑性樹脂が好ましい。前記重合体の一つのゴム状重合体は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-30 $^{\circ}$ C以下であることが好ましく、-30 $^{\circ}$ Cを越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0027】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び前記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレ共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム(E<sub>2</sub>PDM)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の

架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに前記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

【0028】前記熱可塑性エラストマーの中でも、特にスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または前記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体であり、特に熱安定性の観点から、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが更に好ましい。本発明において(C)重合体の中でも最も好ましい熱可塑性樹脂は、たとえば、スチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性重合体としてポリフェニレンエーテル系、スチレン系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0029】前記熱可塑性樹脂の一つの芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、二官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万~10万の範囲が好適である。ここで、前記2官能フェノール系化合物は、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等であり、特に2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。本発明において、2官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【0030】前記(C)中の熱可塑性樹脂の一つのスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/またはゴム非変性スチレン系樹脂であり、特にゴム変性スチレン系樹脂単独またはゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなることが好ましく、本発明の難燃剤と相溶もしくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存

在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。

【0031】前記(C)中の熱可塑性樹脂のもう一つのポリフェニレンエーテルは、主鎖に芳香環を有し、それらがエーテル結合で結合されたポリマーであり、具体的にはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等であり、中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。本発明において、(C)として最も好ましい重合体は芳香族ポリカーボネートを主体に、スチレン系樹脂またはスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリフェニレンエーテル等を配合し樹脂である。

【0032】本発明において、必要に応じて、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、金属石鹸、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトンから選ばれる一種または二種以上の離型剤または流動性向上剤としての加工助剤(D)を配合することができる。(D)の量は、(C)100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部、更に好ましくは、0.5~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0033】本発明において、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、活性種捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤(E)を配合することができる。

(E)の量は、(C)100重量部に対して、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは、0.1~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0034】本発明において、特に好ましい(A)と(B)からなるゴム系難燃剤と(C)からなる重合体組成物の製造方法としては、例えば(A)と(B)とをまず混合して得られた難燃剤を(C)に配合して押出機で熔融混練する方法、(A)(B)(C)を同時に混合し、押出機で熔融混練する方法等があるが、特に前もって(A)の存在下に、(B)を含浸させて、(B)を吸着または吸収させる場合には(B)の分散性は著しく向上する。

【0035】本発明の(A)と(B)からなる難燃剤を含む樹脂組成物の好ましい一例として、(A)平均粒径が1~10 $\mu$ mであるポリメチルビニルシロキサンの架橋ゴム 0.1~10重量部、(B)メチルフェニルシリコーンオイル、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩、ポリテトラフルオロエチレンから選ばれる1種以上の難燃助剤 0.1~10重量部、(C)芳香族ポリカーボネート単

独または芳香族ポリカーボネートとスチレン系樹脂 100重量部からなる樹脂組成物を挙げることができる。

【0036】本発明の難燃剤を含む重合体組成物は、例えば前記の各成分を、市販の単軸押出機や二軸押出機などで熔融混練することによって得られるが、望まれるならば、組成物に前記以外の熱安定剤、滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を添加することもできる。このようにして得られた組成物は、難燃性、衝撃強度、熔融押出安定性(品質安定性)のバランス特性が優れている。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

(1)(A)成分の平均粒子径

電子顕微鏡により各粒子の数平均粒子直径を求め、平均粒子径とした。即ち、各粒子を球と仮定し、長径と短径の算術平均を各粒子の平均直径とする。そして、100個の粒子の平均直径の算術平均により数平均粒子直径を求めた。

【0038】(2)難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により、自己消火性の評価を行った。(1/16インチ厚み試験片)

(3)アイゾット衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で測定した。(23℃、Vノッチ付き1/8インチ厚み試験片：単位J/m)

(4)押出安定性(品質の安定性)

熔融押出機を用い、樹脂組成物を10時間連続熔融押出しを行い、1時間毎に得られた組成物のアイゾット衝撃強度を測定し、その平均強度に対する変化率(%)から連続生産性(品質の安定性)を評価した。実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0039】(イ)珪素系架橋ゴム

公知の技術、例えば『シリコーンハンドブック』(日刊工業新聞社 伊藤邦雄編集(1990))の第9章 シリコーンゴム、第17章 シリコーン製造法に従って、異なった珪素系架橋ゴムを得た。また、異なった平均粒子直径の架橋ゴムは、ボールミルで粉碎し、その粉碎時間を制御する事により製造した。

【0040】(ロ)重合体

(1)芳香族ポリカーボネート

住友ダウ(株)製〔ビスフェノールA型 商品名 カリバー13(PCと称する)〕

(2)ゴム変性ポリスチレン(HIPS)

旭化成工業(株)製〔ポリブタジエン/ポリスチレン(10/90：重量比) 商品名 スタイロン(HIPSと称する)〕

(3) ABS樹脂 (ABS)

旭化成工業(株)製〔アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン(24/20/56:重量比)商品名 スタイラックABS (ABSと称する)〕

【0041】(4) スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (SEBS)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフテック (SEBSと称する)〕

(5) 無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (m-SEBS)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフテック (m-SEBSと称する)〕

(6) スチレン-ブタジエン共重合体 (SB)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフブレン (SBと称する)〕

(7) エポキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体 (ESB)

ダイセル化学工業(株)製〔商品名 エポフレンド (ESBと称する)〕

【0042】(8) ホリフェニレンエーテル (PPE)

旭化成工業(株)製〔商品名 ザイロン (PPEと称する)〕

(9) ポリプロピレン (PP)

日本ポリケム(株)製 (PPと称する)

(10) エチレン-オクテン共重合体 (EO)

デュボンダウエラストマー製〔商品名 エンゲージ (EOと称する)〕

【0043】(11) EO-PP架橋体 (TPV)

EO/PP=50/50 (重量比) に有機過酸化物とジビニルベンゼンを用いて二軸押出機で動的に架橋された熱可塑性ポリプロピレンを用いた。(TPVと称する)

(12) ポリブチレンテレフタレート (PBT)

東レ(株)製 (PBTと称する)

(13) ポリアミド6 (PA)

東レ(株)製 (PAと称する)

(14) エポキシ樹脂 (EP)

旭チバ(株)製 熱可塑性非ハロゲン樹脂グレード (EPと称する)

【0044】(ハ) 難燃助剤

(1) 直鎖状ポリオルガノシロキサン

信越化学工業(株)製を用いた。

A) ジメチルシリコン (MSIと称する)

動粘度(25℃) 300CS

B) メチルフェニルシリコン (MPSと称する)

動粘度(25℃) 300CS

メチル/フェニルモル比=75/25

(2) メラミンシアヌレート (MC)

日産化学工業(株)製 (MCと称する)

【0045】(3) 有機スルホン酸金属塩

UCB日本(株)製、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム (KSSと称する)

(4) ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

ダイキン工業(株)製、(PTFEと称する)

(5) フォスファゼン

A) 直鎖状フォスファゼン

市販のポリジフェノキシフォスファゼン (PPPと称する)

B) 環状フォスファゼン

市販のヘキサキス (アクロイルエトキシ) フォスファゼン (HAPと称する)

【0046】(6) テトラゾール

市販の5, 5'-ビステトラゾールビベラジン塩 (BP Pと称する)

(実施例1~43、比較例 1~3) ヘンシェルミキサ-で、表1~4記載の組成物を混合し、以下の製造法に従って、引き続き二軸押出機(40mmφ、L/D=47)を用いて、250℃の温度条件で10時間連続溶融押出を行った。スクリーとしては2条スクリーを用いた。

【0047】このようにして得られた組成物から以下の条件でシリンダー設定温度250℃、金型温度60℃にて射出成形により成形体を作製し、評価を行った。その結果を表1~4に記した。表1~4によると、本発明の要件を満足する珪素系架橋ゴムからなるゴム状難燃剤は、重合体、特に芳香族ポリカーボネートでの分散性に優れているために、それに卓越した難燃性、衝撃強度、及び溶融押出安定性(品質安定性)を付与することが分かる。

【0048】

【表1】



表1

	実 施 例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8			1	2	3
(A) は	10												
組成物													
平均粒子径 $\mu\text{m}$	0.001	0.1	2	10	100		2				0.0008	110	2
712nm/440nm比 (色比)	0/95/5										5/90/5	0/100/0	5/95/0
架橋の有無	有										無		
(B)													
(C) PC	90												
燃焼性	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×
アイソット衝撃強度 (J/m)	100	120	150	140	120	130	110	120	120	120	30	50	5
押出安定性:712nmの変化率(%)	8	6	5	6	7	4	7	7	7	7	63	43	31

燃焼性: ◎ 20秒未満内に自己消火  
 ○ 20~40秒以内に自己消火  
 × 全焼

【0049】

【表2】

表2

実 施 例												
組 成 物 の 比	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
	(A) 量											
	平均粒子径 $\mu\text{m}$											
	7r=N/15h/2'ニル (4#比)											
	架橋の有無											
(B)	MSI 1	MP1 1	MC 1	KSS 1	PTEE 1	PPP 1	HAP 1	BPP 1	NPI/KSS 0.5/0.5	NPI/KSS/ PTEE 0.5/0.3/0.2	0	
(C) PC	80											
機 能 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	90
	アイソット衝撃強度 (J/m)											
	130	135	125	125	127	130	136	130	130	126	135	
押出安定性:147°の硬化率(%)												
8	5	3	4	4	4	3	5	6	4	3	3	

燃焼性: ○ 20秒未満内に自己消火  
○ 20~40秒以内に自己消火  
× 全焼

【0050】

【表3】

表 3

		実 施 例											
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
組 成 物	(A) 収	10											
	平均粒子径 $\mu\text{m}$	2											
	7224/374/126 (質量比)	0/95/5											
電 量 比	炭素の有無	有											
	(C)	PC/HIPS 85/5	PC/ABS 85/5	PC/ a-SEBS 85/5	PC/SB 85/5	PC/ESB 85/5	PC/PPE 85/5	PC/PP 85/5	PC/EO 85/5	PC/TPV 85/5	PC/PBT 85/5	PC/PA 85/5	PC/EP 85/5
難燃性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アイソット衝撃強度 (J/m)		135	140	180	170	185	125	110	150	155	135	130	110
押出安定性:7197tの変化率(%)		7	6	5	8	7	5	7	6	5	8	3	2

難燃性: ○ 20秒未満内に自己消火  
 ○ 20~40秒以内に自己消火  
 x 全焼

【0051】

【表4】

表 4

実 施 例													
	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	
(A) 試	10												
組成物	平均粒子径 $\mu\text{m}$ 2												
重量比	71:4/154/12:28 (重量比) 0/95/6												
架橋の有無	有												
(C) 試	90												
難燃性	HIPS	ABS	SEBS	SB	ESB	PPE	PP	EO	TPV	PBT	PA	EP	
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アイソット衝撃強度 (J/m)	120	150	250	260	230	130	140	230	200	130	140	100	
押出安定性:71/120の変化率(%)	7	6	5	6	7	4	7	7	5	6	5	5	

難燃性: ○ 20秒未満内に自己消火  
 ○ 20~40秒以内に自己消火  
 × 全焼

## 【0052】

【発明の効果】本発明は、卓越した難燃性、衝撃強度、及び溶融押出安定性（品質安定性）の付与を可能にしたゴム状難燃剤に関するものである。本発明のゴム状難燃剤を用いて得られた難燃材料は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械

等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム（メカシャーシ）、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、

ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、  
IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、  
モーター部品等の電子・電気材料、そして、インスツル  
メントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピ  
ーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロ

スターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボック  
ス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材  
料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大き  
い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C O S L 101/00

識別記号

F I  
C O S L 101/00

ターマード (参考)

Fターム(参考) 4J002 AA001 AC031 AC061 AC071  
AC081 AC091 AC111 BB001  
BB051 BB151 BC021 BC113  
BC123 BD031 BD123 BG041  
BG051 BG103 CC043 CF001  
CG001 CG033 CH071 CH073  
CH083 CL001 CL063 CM023  
CN011 CP032 CP033 CQ013  
DA056 DA076 DA086 DA096  
DA106 DA116 DE066 DE076  
DE086 DE096 DE106 DE116  
DE126 DE136 DE146 DE236  
DE286 DH046 DH056 DJ016  
DK006 EB106 ED076 EJ056  
EU006 EU096 EU176 EU186  
EV256 EV286 EW016 EW046  
EW056 EW066 EW136 EW146  
EW176 FA043 FA082 FB076  
FB266 FD132 FD133 FD136  
FD160